

Отримання фериту міді із рідких відходів очищення стічних вод гальванічних виробництв

Г.М.Кочетов, Ю.В.Гріненко, Київський національний університет будівництва і архітектури

В даний час перспективним рішенням проблем ресурсозбереження і водночас захисту навколишнього середовища від забруднення стічними водами є створення компактних установок для систем локального очищення води окремих технологічних ділянок на гальванічних виробництвах.

На основі іонообмінного методу нами була запропонована комплексна технологія очищення стічних вод цехів гальванічних виробництв, які містять мідь. Ця технологія дає можливість забезпечити повторне використання очищеної води в замкненій системі водопостачання виробництв. Практично єдиним відходом таких технологічних процесів є кислий елюат, який утворюється після регенерації Н-катионітового фільтра розчином сірчаної кислоти.

Успішне застосування та подальше удосконалення таких технологій на гальванічних виробництвах пов'язане зі складністю утилізації елюатів. Зазвичай, знезараження кислих елюатів, що мають у своєму складі іони важких металів, здійснюється традиційним методом їх нейтралізації лужними реагентами, а ефективні та економічні методи їх переробки на вітчизняних підприємствах – відсутні.

Задачею цієї роботи є проведення досліджень з використання елюату, який містить сполуки міді, в якості сировини для отримання товарного продукту – фериту міді. Ферит міді широко застосовується в багатьох галузях техніки, зокрема, у радіо- та електронній техніці, і тому вибір його як кінцевої речовини при утилізації елюату не є випадковим.

Об'єктом досліджень був модельний розчин елюату, що має склад (г/дм³): $\text{CuSO}_4 - 10$ і $\text{FeSO}_4 - 10$, і рН – 1,0. Вимірювання рН розчину проводилась на рН-метрі 673. Для виготовлення модельного розчину і проведення синтезу фериту міді використовувалися відповідні реагенти кваліфікації х.ч. Концентрація іонів міді в розчині визначалась методом фотометричного аналізу, а іонів заліза (II) – комплексометричним титруванням.

Отримання фериту міді з модельного розчину елюату проводилося в стакані ємністю 1 л, згідно наступної методики. В модельний розчин додавався 10% розчин сульфату заліза (II) для забезпечення необхідного співвідношення міді та заліза в розчині, а потім при перемішуванні – 20% розчину їдкого натру до досягнення рН = 9,0. Через суспензію, що утворилась, при температурі 60 °С барботувався кисень з витратою 1 см³/с протягом 30 хв. Величина рН при цьому практично не змінювалась. Після охолодження феромагнітний осад відокремлювався фільтруванням. Слід відмітити, що при значенні рН < 9,0 утворення фериту помітно сповільнюється, оскільки швидкість окислення заліза (II) в (III) підвищується із збільшенням рН середовища. Процес феритоутворення можна прискорити більше ніж в два рази додаванням в розчин кристалів CuFeO_4 , які служать центрами кристалізації для фериту міді. Необхідна доза цих кристалів складає приблизно 0,05 г/л. Отриманий осад промивався в дистильованій воді і досліджувався методом рентгенографічного аналізу.

Рентгенівська дифрактометрія отриманого нами осаду проводилась на установці ДРОН-3 у фільтрованому мідному випромінюванні. На дифрактограмах зареєстровано тільки максимуми, які приведені в табл. 1. Ці дифракційні максимуми, як за міжплощинними відстанями, так і за інтенсивністю відповідають кристалічному фериту міді.

В результаті аналізу дифрактометричних даних, отримана речовина за структурою ідентифікована нами до просторової групи $F d\bar{3}m$ (кубічна решітка типу шпінелі) до якої належить ферит міді. Про це свідчить відповідність міжплощинних відстаней отриманої речовини еталонному зразку фериту міді, а також той факт, що отриманий нами кристалічна речовина має феромагнітні властивості.

Таблиця 1- Значення структурних параметрів отриманої речовини

Кристаліграфічні індекси, HKL	Міжплощинна відстань d, нм	Відносна інтенсивність дифракційних максимумів I*, %
311	0.257	100
400	0.212	32
331	0.167	65
400	0.145	71
533	0.130	59
444	0.123	21

* За 100% прийнято інтенсивність найбільшого піка

Параметр решітки a фериту міді визначається за формулою

$$a = d \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (3)$$

де d – міжплощинна відстань, яка вимірювалась в прецизійній області за центром тяжіння дифракційного максимуму, який має кристаліграфічні індекси 311.

Значення параметра решітки наших зразків, яке розраховано за формулою (3) складає 0.8534 нм, дещо перевищує еталонне – 0.8462 нм, для фериту міді, який отримано традиційним методом. Збільшення параметра решітки наших зразків в порівнянні із стандартними, очевидно, пов'язано з утворенням твердих розчинів включення молекул води в кристалічну решітку фериту. Підтвердженням цьому служить той факт, що в результаті високотемпературної обробки зразків (800 °C протягом 5 год) досягається значення параметра решітки, яке практично співпадає з еталонним.

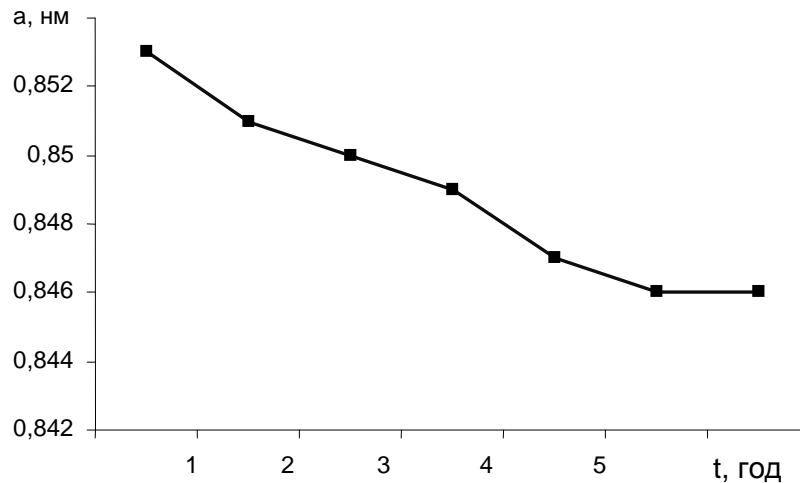


Рис. 1 - Залежність параметра решітки CuFeO_4 $a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$ від часу (t) термообробки 800 °С

За результатами електронно-мікроскопічного аналізу розміри полідисперсних частинок синтезованого фериту міді знаходяться в діапазоні від 0,1 до 0,5 мкм.

Таким чином, в результаті проведених досліджень нами розроблено екологічно безпечний метод утилізації токсичного елюату іонообмінного фільтра з отриманням цінного товарного продукту – фериту міді. Цей метод дозволяє досягнути високої якості очищення стічних вод гальванічних виробництв з утворенням осаду, який легко відділити від рідкої фази завдяки його феромагнітним властивостям. Зразки, що отримано в даній роботі в результаті співосадження гідроксидів міді та заліза, мають однорідну структуру феритів. В залежності від якості отриманих феритів вони, крім використання безпосередньо за призначенням, можуть застосовуватися і як сорбенти для очищення стічних промислових вод.

В подальшому, ми вважаємо за доцільне дослідити можливість аналогічної утилізації рідких відходів, які містять сполуки міді, також для інших видів промислових виробництв України.